

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 31 13838 A 1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C 07 C 1/24**  
C 07 C 29/16  
B 01 J 29/04

②1 Aktenzeichen:  
②2 Anmeldetag:  
④3 Offenlegungstag:

P 31 13 838.1  
6. 4. 81  
7. 1. 82

*Behördeneigentlich*

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
11.04.80 GB 8012103

⑦1 Anmelder:  
Imperial Chemical Industries Ltd., London, GB.

⑦4 Vertreter:  
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R.,  
Dipl. Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.,  
Pat. Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Short, Glyn David; Spencer, Michael Staines,  
Stockton-on-Tees, Cleveland, GB

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

⑤4 **Kohlenwasserstoffsynthese**

Aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden hergestellt; indem ein Synthesegas erzeugt, eine Alkoholmischung synthetisiert und wenigstens ein Syntheseprodukt einem Katalysator für die Alkoholumsetzung, beispielsweise einem Zeolith der ZSM-5-Familie unterworfen wird. Der Synthesekatalysator enthält die Oxide von Chrom, Zink und von wenigstens einem anderen Metall, dessen zweiwertiges Oxid stärker basisch als Zinkoxid ist, beispielsweise Mangan.  
(31 13 838 - 07.01.1982)

DE 31 13838 A 1

DE 31 13838 A 1

3113838

Patentanwälte und  
Vertreter beim EPA  
Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
Dipl.-Chem. G. Bühling  
Dipl.-Ing. R. Kinne  
Dipl.-Ing. P. Grupe  
Dipl.-Ing. B. Pellmann

Bavariaring 4, Postfach 2024 03  
8000 München 2

Tel.: 089 - 53 96 53

Telex: 5-24 845 tipat

cable: Germaniapatent München

6. April 1981

DE 1133 / ICI case B 31254

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen in folgenden Stufen, in denen

15

(a) ein Synthesegas mit einem Gehalt von Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt wird, indem ein kohlenstoffhaltiges Einsatzmaterials mit Sauerstoff und/oder Dampf umgesetzt, das Gas zu dem notwendigen Ausmaß gereinigt und einer Wassergasgleichgewichtsreaktion unterworfen und Kohlendioxid entfernt wird;

20

(b) ein oder mehrere aliphatische Alkohole mit mehr als einem Kohlenstoffatom synthetisiert wird bzw. werden;

25

(c) wenigstens ein Syntheseprodukt einem Katalysator für die Alkoholumsetzung unterworfen wird, wodurch aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe hergestellt werden,

30

dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe (b) einen Katalysator verwendet, der die Oxide von Chrom, Zink und von wenigstens einem anderen Metall enthält, dessen zweiwertiges Oxid schwierig zum Metall reduzierbar und stärker basisch als Zinkoxid ist.

35

VIII/rs

130061/0724

1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Synthesekatalysator die drei Oxide in molaren  
Bereichen enthält, die in einem Dreiecksdiagramm durch  
die folgenden Kombinationen begrenzt sind, bei denen M  
5 das zweiwertige Metall darstellt, dessen Oxid schwierig  
zu Metall reduziert wird und stärker basisch als Zinkoxid  
ist:

|    | Cr | M  | Zn |
|----|----|----|----|
| 10 | 60 | 30 | 10 |
|    | 10 | 80 | 10 |
|    | 10 | 30 | 60 |

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Katalysator eine Alkalimetallverbindung  
in einem Anteil von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, berechnet als  
Äquivalent  $K_2O$ , enthält.

20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß das andere Metall Mangan  
ist.

25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator für die Alko-  
holumsetzung ein oxidhaltiger Feststoff mit Ionenaus-  
tauschseigenschaften ist, der als Säure wirken kann und  
eine kristalline Struktur hat, die im Durchmesser gleich-  
förmige Eintrittsöffnungen gewährleistet, und die Mole-  
30 küle mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 7 Å  
hereinlassen kann.

35 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Alkoholumsetzung eine Aromatisierung über  
einen Zeolith der ZSM-5-Familie ist.

1           7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-  
che, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholsynthese  
bei einer Temperatur im Bereich von 350 bis 500 °C und  
bei einem Druck im Bereich von 150 bis 400 bar absolut  
5 durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholumsetzung bei einer  
Temperatur im Bereich von 260 bis 450 °C, einem Druck im  
10 Bereich von 150 bis 400 bar absolut und einer Raumgeschwin-  
digkeit durchgeführt wird, die zur Lieferung eines 70 bis  
10 %igen Umsatzes ausreichend ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-  
15 che, dadurch gekennzeichnet, daß das gesamte Produkt der  
Alkoholsynthese zu der Alkoholumsetzungsstufe geleitet  
wird.

20           10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-  
che, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholumsetzung  
eine Aromatisierung ist, wobei man das der Aromatisierung  
unterzogene Gas kühlt, Wasser und aromatische Kohlenwas-  
serstoffe als flüssigen Phasen abtrennt, eine gasförmige  
Kohlenwasserstofffraktion abtrennt, die Fraktion in  
25 nichtreaktive Gase und reaktive Gase trennt, die nicht-  
reaktiven Gase zu der Synthesegaserzeugung im Kreislauf  
zurückführt und die reaktiven Gase zusammen zur Herstellung  
von Isoparaffinen umsetzt.

30

\*\*\*

35

3113838

Patentanwälte und  
Vertreter beim EPA  
Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
Dipl.-Chem. G. Bühlung  
Dipl.-Ing. R. Kinne  
Dipl.-Ing. P. Grupe  
Dipl.-Ing. B. Pellmann

Bavariaring 4, Postfach 20 24 03  
8000 München 2

Tel.: 089 - 53 96 53

Telex: 5-24 845 tipat

cable: Germanipatent München

6. April 1981

DE 1133 / ICI case B 31254

10                   IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED  
                    London / Großbritannien

15                   Kohlenwasserstoffsynthese

Die Erfindung betrifft eine Kohlenwasserstoffsynthese  
und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von aromati-  
schen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus  
20   Synthesegas.

Seit den frühen siebziger Jahren ist die Reaktion  
von aliphatischen Verbindungen mit niedrigem Molekularge-  
wicht zur Erzielung solcher Kohlenwasserstoffe, die als  
25   Benzinbestandteile oder als chemische Zwischenprodukte ge-  
eignet sind, intensiv erforscht worden. Solche Verfahren  
sind beispielsweise in den britischen Patentschriften  
1 465 522 und 1 563 345 beschrieben. Üblicherweise wird  
für diese Reaktion als Katalysator ein kristalliner Alu-  
30   minosilicatzeolith verwendet, der Poren mit einem Durch-  
messer von etwa 6 Angströmeinheiten aufweist, jedoch wurde  
kürzlich die Verwendung von ansonsten ähnlichen Zeolithen  
beschrieben, die andere Oxide, beispielsweise Eisenoxid  
enthalten.

35

130061/0724

VIII/rs

1 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch folgende Stufen, in denen:

5 (a) ein Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltendes Synthesegas erzeugt wird, indem ein kohlenstoffhaltiges Einsatzmaterial mit Sauerstoff und/oder Dampf umgesetzt, das Gas auf das notwendige Ausmaß gereinigt und der Wassergasgleichgewichtsreaktion (Verschiebungsreaktion)  
10 unterworfen und Kohlendioxid entfernt wird,

(b) ein oder mehrere aliphatische Alkohole mit mehr als einem Kohlenstoffatom synthetisiert wird, bzw. werden,  
15

(c) wenigstens ein Syntheseprodukt einem Alkohol-umsetzungskatalysator unterworfen wird, wodurch aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden,  
20

dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe (b) ein Katalysator verwendet wird, der die Oxide von Chrom, Zink und wenigstens einem anderen Metall enthält, dessen zweiwertiges Oxid zum Metall schwierig reduzierbar und stärker basisch als Zinkoxid ist.  
25

Die Erzeugung von Synthesegas wird in besonders vorteilhafter Weise durch Teiloxidation vorzugsweise unter Verwendung einer hohen Sauerstoffkonzentration  
30 (über 95 Vol.-%) durchgeführt, wobei das Einführen von nichtreaktiven Gasen, wie beispielsweise Stickstoff und Edelgase vermieden wird. Die durch Teiloxidation von Kohle oder Schweröl erzeugten Gase enthalten typischerweise 25 bis 65 Vol.-% Wasserstoff, 20 bis 60 Vol.-%  
35 Kohlenmonoxid, 1 bis 10 Vol.-% Kohlendioxid und 0,1 bis 10 Vol.-% nichtreagierende Gase. Demgemäß benötigen sie nur eine geringfügige Einregulierung, um das Synthesegaseinsatzmaterial zu erzeugen. Falls der Wasserstoffge-

1 halt bei einem solchen Teiloxidationsprozeß, wie er für  
die Ammoniak- oder Methanolherstellung ausgelegt ist,  
zu hoch ist, wird eine Variante des Verfahrens unter  
Einsatz von Kohlendioxid als Teil der Zufuhr vorzugsweise  
5 verwendet. Da Methan bei der Synthese und Aromatisierung  
ein nichtreaktives Gas ist, ist das angewendete Teiloxi-  
dationsverfahren vorzugsweise ein solches mit einer hohen  
Flammzonentemperatur (über 1700 °C) beispielsweise das  
Koppers-Totzek- oder Shell-Koppers-Verfahren. Der Methan-  
10 gehalt des durch Teiloxidation erhaltenen Gases liegt  
vorzugsweise unter 5 Vol.-%, bezogen auf die Trocken-  
basis.

15 Nach der Teiloxidation wird das Rohgas einer Grob-  
reinigung zur Entfernung von Staub und Kohlenstoff,  
danach einer Entfernung von Schwefelverbindungen und  
Feinreinigungsstufen zur Entfernung von geringfügigen  
Bestandteilen, wie Sauerstoff, Stickoxide und Cyanwasser-  
stoff unterworfen. Üblicherweise ist eine Kohlendioxid-  
20 entfernung erforderlich. Die Verfahren für solche Stufen  
sind bekannt. Falls die Synthesegaserzeugung durch kataly-  
tische Dampfreformierung oder Teiloxidation eines gas-  
förmigen Kohlenwasserstoffs erfolgt, wird Kohlendioxid  
vorzugsweise als Reaktionsteilnehmer verwendet, da an-  
25 sonsten eine anschließende Umkehrung der Wasserstoff-  
gleichgewichtsreaktion notwendig ist. Üblicherweise ist  
das entsprechende Verfahren, das von einem normalerweise  
flüssigen Kohlenwasserstoff ausgeht, von geringem Interes-  
se, da solche Kohlenwasserstoffe unmittelbar zu aromati-  
30 schen Kohlenwasserstoffen durch in der Erdölindustrie  
etablierte Verfahren umgesetzt werden können.

35 Welche Synthesegaserzeugung, Reinigung und Stufen  
zur Einregulierung der Zusammensetzung auch verwendet  
werden, die Kohlendioxidmenge und der Wasserdampf-  
gehalt der Gaszufuhr zu der Synthese liegt vorzugsweise

1 bei weniger als 10 Vol.-%, insbesondere im Bereich bis  
zu 5 Vol.-%. Falls erwünscht, kann die Gaszufuhr für die  
Synthese Methanol enthalten, das gegebenenfalls aus  
5 einer Abstromstufe oder gegebenenfalls aus einer getrenn-  
ten Synthese oder einer äußeren Quelle im Kreislauf ge-  
führt wird. In gleicher Weise können Äther, beispielsweise  
Dimethyläther und andere Alkohole in der Zufuhr enthalten  
sein. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid  
liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 5,0,  
10 insbesondere im Bereich von 0,8 bis 1,5, um eine Wasser-  
entfernung durch Reaktion mit Kohlenmonoxid zu ermöglichen  
und somit die Bildung von anderen Alkoholen als Methanol  
zu begünstigen.

15 Die Synthese wird bei einer Auslaßtemperatur im  
Bereich von 350 bis 500 °C und bei einem Druck im Bereich  
von 150 bis 400 bar absolut durchgeführt.

20 Die Synthesestufe erfolgt vorzugsweise in einem  
Reaktionssystem, bei dem das reagierende Gas der Kühlung  
unterworfen wird. Falls erwünscht, kann ein Fließbett-  
katalysator verwendet werden, der in einem mit Kühlmittel-  
haltigen Röhren ausgestatteten Reaktor suspendiert ist.  
Wenn ein Festbettkatalysator verwendet wird, kann zur  
25 kontinuierlichen Kühlung der Katalysator in von Kühl-  
medium umgebenden Röhren angeordnet sein, wie dies bei-  
spielsweise von Kotowski in "Chemische Technik", 15,  
Seite 204 bis 205 (1963) oder in der GB-PS 12 05 156 be-  
schrieben ist. Alternativ kann der Katalysator in einem  
30 Behälter vorliegen, der von kühlmittelhaltigen Röhren  
durchzogen ist, oder der sonstwie mit indirekten Wärme-  
austauschflächen ausgerüstet ist. Wie von Kotowski be-  
schrieben ist, kann eine Vielzahl von solchen Reaktoren  
35 (beispielsweise 3 bis 6) gegebenenfalls mit dazwischen-  
liegendem indirektem Kühlen oder mit Injektion von kühlem



- 1 Synthesegas, in Reihe gefahren werden, um den Umsatz des  
Synthesegases auf das maximal Durchführbare zu erhöhen.  
Vorzugsweise wird ein flüssiges Produkt zwischen den  
Betten entfernt und das nichtumgesetzte Gas zu einem  
5 weiteren Bett geleitet. Alternativ kann ein solches Gas  
im Kreislauf geführt werden. Bei einem anderen System  
mit Kühlung wird der Katalysator in adiabatischen Betten  
in alternierender Folge mit Kühlvorrichtungen angeordnet,  
wobei die Kühlvorrichtungen indirekte Wärmeaustauscher  
10 oder Einspritzkammern für das Kühlgas sein können.  
Einige solcher Betten und Kühlvorrichtungen können in  
der gleichen Reaktorhülle oder in verschiedenen Reaktor-  
hüllen angeordnet werden.
- 15 Das Verhältnis der höheren Alkohole (hauptsächlich  
 $C_2$  bis  $C_5$ ) zu Methanol in dem umgesetzten Synthesegas  
liegt typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2,0. Nach  
dem Kühlen und Abtrennen der flüssigen Produkte kann  
das Produkt destilliert werden, um eine höhere Alkohol-  
20 fraktion, die zur Aromatisierungsstufe geleitet wird,  
und eine Methanolfraction herzustellen, wobei letztere  
wenigstens teilweise zur Synthese im Kreislauf geführt  
wird.
- 25 Der Synthesekatalysator enthält die drei Oxide  
vorzugsweise in molaren Bereichen, die in einem Dreiecks-  
diagramm durch die folgenden Kombinationen begrenzt sind,  
wobei M das zweiwertige Metall darstellt, dessen Oxid  
schwierig zu Metall reduziert wird und stärker basisch  
30 als Zinkoxid ist:

35

|   |    |    |    |
|---|----|----|----|
| 1 | Cr | M  | Zn |
|   | 60 | 30 | 10 |
|   | 10 | 80 | 10 |
| 5 | 10 | 30 | 60 |

Hierbei sind die folgenden Anteile besonders bevorzugt:

|    |      |    |      |
|----|------|----|------|
| 10 | Cr   | M  | Zn   |
|    | 17   | 50 | 33   |
|    | 28,5 | 43 | 28,5 |

- 15 Der Katalysator enthält vorzugsweise eine Alkalimetall-  
verbindung, insbesondere von Kalium, Rubidium oder Cäsium.  
Ein geeigneter Gehalt einer solchen Verbindung liegt im  
Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, berechnet als Äquivalent  
K<sub>2</sub>O. Das Metall M ist vorzugsweise Mangan, kann jedoch  
20 auch beispielsweise Magnesium sein. Zusätzlich kann der  
Katalysator eine die Reaktion fördernde Kobaltmenge ent-  
halten, die zweckmäßigerweise bis zu 6 %, bezogen auf  
Metallatome ausmacht. Der Effekt des Kobalts liegt darin,  
daß es den Anteil von Äthanol und Propanol auf Kosten  
25 von Butanol und höheren Alkoholen erhöht. Da Kobalt ferner  
die Kohlenmonoxidfraktion erhöht, die zu Methan umgesetzt  
wird, ist es bevorzugt, daß der Katalysator nicht mehr  
als 3 % Kobalt aufweist, wenn nicht Einrichtungen zur  
30 Kreislaufführung des Methans zur Synthesegaserzeugung  
vorgesehen sind, oder das Methan anderweitig verwendet  
werden kann.

- Gewünschtenfalls kann das Syntheseprodukt einem  
Alkoholdehydratisierungskatalysator unterworfen werden.  
35 Dieser ist in vorteilhafter Weise Aluminiumoxid, vorzugs-

- 1 weise in einer Form mit einer Oberfläche im wasserfreien Zustand von wenigstens 50 m<sup>2</sup>/g. Solche Gamma-Aluminiumoxide und aktivierte Aluminiumoxide mit Oberflächen im Bereich von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g können verwendet werden.
- 5 Andere Dehydratisierungsmittel sind amorphe Aluminosilicate, kristalline Aluminosilicate, beispielsweise Zeolithe mit großem (über 7 Angströmeinheiten), mittlerem (5 bis 7) oder kleinem (unter 5) Porendurchmesser, und feste oder auf einen Feststoffträger aufgebrachte Säuren,
- 10 beispielsweise Isopolysäuren, Heteropolysäuren und Phosphorsäuren auf Siliciumdioxid. Falls ein kristalliner Zeolith mit mittlerem oder großem Porendurchmesser verwendet wird, sollte er vorzugsweise nicht in einer sauren Form, beispielsweise der Wasserstoffform oder in Seltenerd-
- 15 metallform vorliegen, da dies zur Abscheidung von höheren Kohlenwasserstoffderivaten einschließlich möglicherweise festen Polymeren und Kohlenstoff auf der Oberfläche des Dehydratisierungskatalysators und des Synthesekatalysators führen würde, die die zur Entfernung solcher Abscheidungen notwendigen Behandlungen nicht widerstehen würden.
- 20

Der Alkoholumsetzungskatalysator kann ein oxidhaltiger Feststoff mit Ionenaustauscheigenschaften sein,

25 der als Säure wirken kann, wenn er Wasserstoff, Oniumkationen oder polyvalente Kationen trägt. Eine wichtige Klasse solcher Feststoffe haben eine kristalline Struktur, die im Durchmesser gleichförmige Eintrittsöffnungen gewährleistet, und die Moleküle mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 7 Angströmeinheiten hereinlassen kann.

30 In einer alternativen oder zusätzlichen Kennzeichnung sind solche Feststoffe durch die relativen Geschwindigkeiten identifiziert worden, bei welchen n-Hexan und 3-Methylpentan einer katalytischen Crackung in deren Gegenwart unterliegen, wobei die Ergebnisse durch einen Parameter, nämlich dem "Zwangs-Index" (Constraint-Index) ausgedrückt wird, der auf Technologen der Mobil Oil

35

- 1 Corporation zurückgeht. (Dies ist in der bereits erwähnten GB-PS 14 46 522 definiert.)

5 Für die Aromatisierung ist der Katalysator typischerweise ein Zeolith der ZSM-5-Familie, welcher die folgenden besonderen Glieder umfaßt:

|    |               |   |
|----|---------------|---|
|    | ZSM 5         | (US-PS 37 02 886)   |
|    | ZSM 11        | (US-PS 37 09 979)   |
| 10 | ZSM 12        | (US-PS 38 32 449)   |
|    | ZSM 21        | (US-Anmeldung 358 192, fallengelassen, aber zur Einsicht verfügbar) |
|    | ZSM 35        | (US-PS 40.16 245)   |
| 15 | ZSM 38        | (US-PS 41 05 541)   |
|    | Zeta - 1      | (NL-Anmeldung 75 12 644)  |
|    | Zeta - 3      | (NL-Anmeldung 75 12 645)  |
|    | UCC unbenannt | (DE-OS 27 04 039)   |
|    | Ferrosilicat  | (NL-Anmeldung 76 13 957 und 77 08 511)                              |
| 20 | Borosilicat   | (DE-OS 27 46 790)   |

25 Gewünschtenfalls kann der Alkohol einer vorläufigen Umsetzung zu Olefinen unterworfen werden, wobei ein selektiver Zeolith, beispielsweise FU-1 oder Mn-Y oder ein der vorstehend genannten Zeolithe verwendet wird, die zur Erzeugung der Selektivität behandelt wurden oder die bei nichtaromatisierenden Bedingungen verwendet wurden. Nach solchen vorläufigen Umsetzungen kann die Reaktion zur Abtrennung von Wasser gekühlt und die relativ trockene Gasphase der Aromatisierung unterworfen werden.

30

Falls ungesättigte Kohlenwasserstoffe benötigt werden, folgt einer solchen vorläufigen Umsetzung die Produktgewinnung.

35

05-04-01

3113838

- 12 - 12

DE 1133

1 Die Verfahrensbedingungen für die Alkoholumsetzungs-  
reaktion sind typischerweise wie folgt:

5 Temperatur °C: 260 - 450, insbesondere  
350 - 400.  
Druck, bar absolut: über 1, und vorzugsweise  
150 bis 400 bar absolut.  
Raumgeschwindigkeit: ausreichend zur Erzeugung von  
70 bis 10 % Umsatz.

10

Das Verfahren kann in einem Festbett oder in einem Fließ-  
bett und vorzugsweise in Gegenwart von aus der Produktge-  
winnungsstufe im Kreislauf geführten gasförmigen Kohlen-  
wasserstoffen und/oder Kohlendioxid durchgeführt werden.

15

20 Das Produkt der Aromatisierungsstufe enthält Was-  
ser, Kohlendioxid (hauptsächlich unveränderte Zufuhr),  
gasförmige Kohlenwasserstoffe (üblicherweise 30 bis 60 %  
des gesamten Kohlenwasserstoffprodukts), aromatische  
Kohlenwasserstoffe (20 bis 50 %) und nichtaromatische  
flüssige Kohlenwasserstoffe (bis zu 30 %). Beim Kühlen  
des der Aromatisierung unterzogenen Gases trennt sich  
Wasser als Bodenschicht unter Aufschwimmen der flüssigen  
Kohlenwasserstoffe ab. Das Wasser wird abgelassen, kann  
25 jedoch in einer Befeuchtungsanlage in dem Synthesegas-  
erzeugungsabschnitt verwendet werden, damit eine Vergen-  
dung der darin gelösten organischen Materialien vermieden  
wird. Die flüssige Kohlenwasserstoffschicht kann unmittel-  
bar als Benzinbestandteil verwendet werden oder kann der  
30 Fraktionierung unterworfen werden. Die gasförmige Kohlen-  
wasserstofffraktion wird mit bekannten Mitteln in die  
nichtreaktiven Gase Methan und Äthan (welche zu der  
Synthesegaserzeugung im Kreislauf zurückgeführt werden)  
und die reaktiven Gase Äthylen, Propylen, Propan, Butan  
35 und Butene (welche danach zusammen zur Bildung von Iso-  
paraffinbestandteilen des Benzins umgesetzt werden) ge-

130061/0724

1 trennt. Es liegt im Bereich des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß ein Teil des Alkoholproduktes der Synthesestufe in einem solchen Benzin einbezogen wird.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem Fließbild unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung erläutert.

10 Naturgas 10, Dampf 12 und im Kreislauf geführtes Kohlendioxid werden vermischt und zu den mit Katalysator beschickten Dampfreformierrohren 16 geleitet, die von außen durch einen Ofen 18 erhitzt werden. Bei der stattfindenden Reaktion wird ein primäres Kohlenmonoxid und Wasserstoff  
15 enthaltendes Reformiergas, als auch eine kleine Menge nichtumgesetztes Methan und überschüssiger Dampf und Kohlendioxid gebildet. Das Gas wird bei 20 abgekühlt, wo sich eine geeignete Wärmerückgewinnung in Form von Hochdruckdampf, Heißwasser und vorerhitztem Naturgas und Kohlendioxid befindet, worauf das Gas unterhalb des Tau-  
20 punktes von Wasser gekühlt wird. Das Wasser wird in einem Auffanggefäß 22 abgetrennt und fließt bei 24 zur Wiederverwendung oder als Abwasser heraus. Das Gas wird über Kopf zu einem gefüllten Kohlendioxidabsorber 26 geleitet, in dem das Gas im Gegenstrom zu einem absteigenden Strom  
25 einer Lösung, beispielsweise einer bei 28 eingeführten wäßrigen Kaliumcarbonatzufuhr fließt. Die resultierende carbonathaltige Lösung verläßt den Boden des Absorbers 26 und wird zur Spitze des Regenerators 30 gepumpt, in den sie bei 32 eintritt. Das von der Lösung abgestreifte  
30 Kohlendioxid wird über Kopf geleitet und bei 36 mit der Rückfuhrleitung als Teil des Kohlendioxidvorrats 14 vereinigt. (Falls die Reaktion in dem Rohr 16 bei einer ausreichend hohen Temperatur, niedrigem Druck und einem niedrigen Dampf zu Kohlenstoffverhältnis durchgeführt  
35 wird, brauchen die Gegenstände 26 bis 36 nicht verwendet werden. Falls gewünscht, können die Gegenstände 26 bis 38 zwischen den nachstehend beschriebenen Gegenständen 40

1 und 42 angeordnet sein.) Das Gas strömt über den Trockner  
38 und den Kompressor 40 zum Synthesereaktor 42, der ein  
außengekühlter rohrförmiger Reaktor ist, wie er für die  
5 Fischer-Tropsch-Reaktion verwendet wird und der in seinen  
Rohren eine 1:3:2- (bezogen auf Metallatome) Mischung von  
Oxiden von Chrom, Mangan und Zink als Synthesekatalysator  
enthält. Es findet eine erhebliche Umsetzung zu Methanol  
und höheren Alkoholen statt. Das resultierende Gas wird  
10 notwendigenfalls auf Aromatisierungstemperatur in dem  
Wärmeaustauscher 44 eingestellt, in dem ersten Reaktor  
46 teilweise umgesetzt und mit kühlem Kreislaufgas bei  
48 vermischt. (Gewünschtenfalls kann ein Teilstrom des  
bei 48 im Kreislauf geführten Gases zum Einlaß des  
Synthesereaktors 42 geleitet werden.) Die Aromatisierung  
15 findet im zweiten Reaktor 50 statt. Das resultierende  
heiße Gas wird im Wärmeaustauscher 52, anfangs unter  
Wärmerückgewinnung und danach unterhalb seines Taupunkts ge-  
kühlt. Eine flüssige Phase wird im Auffanggefäß 54 abge-  
trennt und zur Abtrennungsvorrichtung 56 auslaufen  
20 gelassen, von dem eine untere, wäßrige Schicht als Ab-  
fall oder zur Rückgewinnung abgelassen wird und eine aro-  
matenreiche Kohlenwasserstoffschicht bei 60 abgenommen  
wird. Das aus dem Auffanggefäß 54 über Kopf strömende  
Gas wird bei 62 aufgeteilt in einen Kreislaufstrom für die  
25 Aromatisierung, der wie vorstehend ausgeführt bei 48 einge-  
führt wird und einen selektiven Kreislaufstrom, der zur  
Fraktionierkolonne 64 geleitet wird. Die Böden 66 aus der  
Kolonne 64, die reich an C<sub>3</sub>-bis C<sub>5</sub>-Paraffinen und Olefinen  
sind, werden zu einer Alkylierungseinheit (nicht gezeigt)  
30 geleitet. Der Überkopfstrom 68, der hauptsächlich aus  
Kohlendioxid, Methan, Äthan und Äthylen besteht, wird  
bei 36 als Teil der Zufuhr zu dem primären Reformierrohr  
16 geleitet.

35

1 Es sei darauf hingewiesen, daß der Kürze wegen  
kleinere Anlagenteile, beispielsweise Absorptionsflüssigkeits-  
pumpen zwischen den Apparate teilen 26 und 30, Gaskreislauf-  
pumpen und mögliche Gasdruckentspannungsturbinen weggelas-  
5 sen wurden.

Bei den experimentellen Versuchen unter Verwendung  
von Zeolith H-ZSM 5 für die Aromatisierungsstufen in den  
Apparate teilen 50-54 wurden gute Ausbeuten eines Produktes  
10 mit hoher Oktanzahl erhalten, indem das Syntheseprodukt  
über Katalysatoren geleitet wurde, die die Oxide von Chrom,  
Mangan und Zink in molaren Verhältnissen von 17:50:33 und  
28,5:43:28,5 enthielten. Die Oktanzahlen erschienen  
signifikant höher zu sein, als wenn Methanol als einzige  
15 Zufuhr zur Aromatisierungsstufe verwendet wurde.

Bei einem typischen Versuch wurde die folgende  
Alkoholmischung in Gewichtsprozent zum Umsetzungskataly-  
sator geleitet: Äthanol 4, 1-Propanol 8, Isobutanol 60,  
20 1-Pentanol 8, 2-Octanol 10, 4-Octanol 10. Der Katalysator  
H-ZSM 5 wurde bei 450 °C gehalten, der Druck lag bei  
Atmosphärendruck und die Raumgeschwindigkeit der Flüssig-  
keit pro Stunde betrug 10, bezogen auf die Volumeneinheit.  
Aus 1005 ml Zufuhr wurden 205 ml flüssiges Kohlenwasser-  
25 stoffprodukt mit einer Research-Oktanzahl (RON) von  
97,9 und 110 1  $C_1-C_4$ -Kohlenwasserstoffe erhalten,  
von denen 96 Vol.-% reaktiv waren.

Aromatische und/oder ungesättigte Kohlenwasser-  
30 stoffe werden hergestellt, indem Synthesegas erzeugt,  
eine Alkoholmischung synthetisiert und wenigstens  
ein Syntheseprodukt einem Katalysator für die Alkoholum-  
setzung, beispielsweise einem Zeolith der ZSM-5-Familie unter-  
worfen wird. Der Synthesekatalysator enthält die Oxide von  
35 Chrom, Zink und von wenigstens einem anderen Metall, dessen  
zweiwertiges Oxid stärker basisch als Zinkoxid ist, bei-  
spielsweise Mangan.

\*\*\*

130061/0724



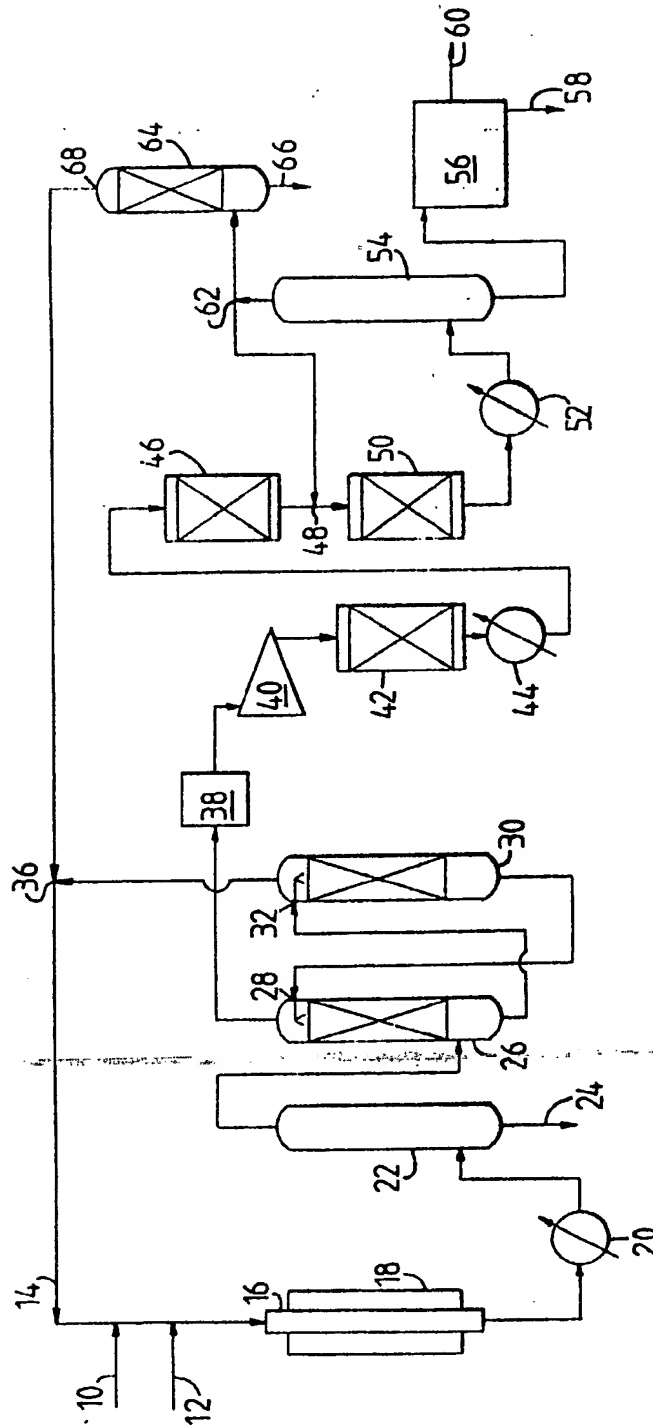
- 16 -

Leerseite

- 17 -  
3113838

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3113838  
C07C 1/24  
6. April 1981  
7. Januar 1982



130061/0724